

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-3781

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom  
Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43339

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 61[1986]-3781

Int. Cl. <sup>4</sup> :	B 41 M 5/18
Sequence Nos. for Office Use:	7447-2H
Application No.:	Sho 59[1984]-125515
Application Date:	June 19, 1984
Publication Date:	January 9, 1986
No. of Inventions:	1 (Total of 6 pages)
Examination Request:	Not requested

## HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Inventors:	Kiyotaka Iiyama Ricoh Co., Ltd. 1-3-6 Nakamagome Otaku, Tokyo
	Chizu Watanabe Ricoh Co., Ltd. 1-3-6 Nakamagome Otaku, Tokyo
Applicant:	Ricoh Co., Ltd. 1-3-6 Nakamagome Otaku, Tokyo

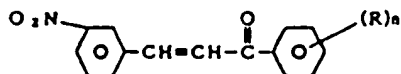
Agent:

Toshiaki Ikeura, patent  
attorney

[There are no amendments to this patent.]

Claim

1. Heat-sensitive recording material, characterized by the fact that a heat-sensitive coloration layer containing mainly a leuco dye and a developer is installed on a support, wherein the heat-sensitive coloration layer contains a chalcone compound represented by the following general formula:



(In the formula, R represents hydrogen, a substituted or unsubstituted alkyl group or halogen; n represents an integer of 1-5).

Detailed explanation of the invention

Technological field

The present invention pertains to improvement of heat-sensitive recording material containing leuco dyes as the coloring agents.

## Conventional technology

In general, heat-sensitive recording materials comprise a heat-sensitive color layer mainly composed of a heat-sensitive color composition installed on a support such as paper, synthetic paper, plastic film, etc., and color images are obtained by heating with a thermal head, thermal pen, laser light, etc. Compared with other recording materials, such recording materials have the advantages in that no cumbersome processes of development, fixation, etc., are needed, rapid processing can be carried out with simple devices, no noise, no environmental pollution, low cost, etc., and they have been widely used in copying, computers, faxes, tickets, labels, recorders, etc. In general, the thermal color compositions used in such heat-sensitive recording materials comprise coloring materials and developers that make the coloring materials form colors upon heating. The coloring materials are usually colorless or lightly colored leuco dyes, such as lactones, lactams, spiropyran, etc., and the developers are made of various acidic materials, such as organic acids, phenolic materials, etc. The recording materials using such combinations of coloring agents and developers provide brightly colored images with high background whiteness, and excellent weather resistance of the image (dye image), and are thus widely used.

In recent years, as the heat-sensitive recording method has replaced other conventional recording methods, its demand has increased rapidly, and improved quality is in demand for the heat-sensitive recording processes, especially overcoming the problems of recoloration of the background by heat. For such

recoloration prevention of the background, various photofixation type diazo heat-sensitive recording materials have been proposed, while fixation methods have not been proposed in the field of heat-sensitive recording materials using leuco dyes.

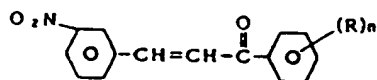
### Objectives

It is an object of the present invention to provide leuco heat-sensitive recording materials that prevent heat-induced recoloration of background after thermal recording.

### Configuration

According to the present invention, a heat-sensitive recording material is proposed that has a heat-sensitive color layer mainly composed of leuco dyes and developers installed on a support, and the heat-sensitive color layer contains a chalcone compound represented by the following general formula:

General formula:



(R represents hydrogen, a substituted or unsubstituted alkyl group or halogen; n represents an integer of 1-5).

With the presence of the chalcone compounds represented by the above general formula in the heat-sensitive color layer, the heat sensitivity is enhanced markedly, and upon being stored under room light or light irradiation after recording, the heat sensitivity decreases greatly, and as a result, the background

can no longer be colored or is able to produce coloration with very low color density. Photo-sensitive compounds are usually colored in many cases, but the chalcone compounds of the above general formula are colorless or very faint yellow, and when coated on a support, give products of high whiteness.

While solid-state photopolymerization is described in, e.g., Solid State Photochemistry, Schmidt et al., "Monograph in Modern Chemistry," Veinheim, New York (1976); Chemical Review, Vol. 83, No. 1 (1983), etc., no chalcone compounds of the above general formula of the present invention have been suggested, and they are considered new solid-state photopolymerizable materials. Compared with other solid-state photopolymerizable materials, the chalcone compounds of the present invention are characterized by having high photosensitivity. While it is not clear why, the chalcone compounds of the present invention have high photosensitivity in solid state as well as in solution state, and it seems that such properties are derived from the molecular structure, not from the crystalline state.

Specific examples of the chalcone compounds of the above general formula used in the present invention include:

- 1-Phenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-p-Methylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-m-Methylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-p-Ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-p-Isopropylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-p-Isopropenylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-p-Chlorophenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-2,4,6-Trimethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one
- 1-2,4-Dimethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one

1-m-Chlorophenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one  
1-p-Dodecylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one  
1-p-Octadecylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one  
1-p-Methoxyphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one, etc. The amount of the above chalcone compounds of the above general formula is 10-80 wt%, preferably 20-50 wt%, of the overall solids in the heat-sensitive color layer.

The leuco dyes used in the present invention may be used singly or as mixtures thereof. Such leuco dyes may be chosen from such dyes commonly used in such heat-sensitive materials, e.g., triphenylmethane, fluoran, phenothiazine, auramine, spiropyran, indolinophthalide leuco compounds, etc. Specific examples of leuco dyes are given below:

3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide  
3,3-Bis(p-dimethylamino)-6-dimethylaminophthalide (also known as Crystal Violet Lactone)  
3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-diethylaminophthalide  
3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-chlorophthalide  
3,3-Bis(p-dibutylaminophenyl)phthalide  
3-Cyclohexylamino-6-chlorofluoran  
3-Dimethylamino-5,7-dimethylfluoran  
3-Diethylamino-7-chlorofluoran  
3-Diethylamino-7-methylfluoran  
3-Diethylamino-7,8-benzofluoran  
3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran  
3-(N-p-Tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran  
3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran  
2-[N-(3'-Trifluoromethylphenyl)amino]-6-diethylaminofluoran

2-[3,6-Bis(diethylamino)-9-(o-chloroanilino)xanthylbenzoic acid lactam]  
3-Diethylamino-6-methyl-7-(m-trichloromethyl-anilino)fluoran  
3-Diethylamino-7-(o-chloroanilino)fluoran  
3-Dibutylamino-7-(o-chloroanilino)fluoran  
3-(N-Ethyl-N-amylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran  
3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran  
3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran  
3-(N-N'-Diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylamino)fluoran  
Benzoyl leuco methylene blue  
6'-Chloro-8'-methoxybenzoindolinopyrrolo-spiran [transliteration]  
6'-Bromo-3'-methoxybenzoindolinopyrrolo-spiran  
3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-chlorophenyl)phthalide  
3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-nitrophenyl)phthalide  
3-(2'-Hydroxy-4'-diethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)phthalide  
3-(2'-Methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chloro-5'-methylphenyl)phthalide  
3-Morpholino-7-(N-propyltrifluoromethyl-anilino)fluoran  
3-Pyrrolidino-7-trifluoromethyl-anilinofluoran  
3-Diethylamino-5-chloro-7-(N-benzyltrifluoromethyl-anilino)fluoran  
3-Pyrrolidino-7-(di-p-chlorophenyl)methylaminofluoran  
3-Diethylamino-5-chloro-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluoran  
3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluoran  
3-Diethylamino-7-(o-methoxycarbonylphenylamino)fluoran  
3-Diethylamino-5-methyl-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluoran  
3-Diethylamino-7-piperidinofluoran



2-Chloro-3-(N-methyltoluidino)-7-(p-n-butylanilino)fluoran  
 3-(N-Benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7- $\alpha$ -naphthylamino-4'-  
 bromofluoran  
 3-Diethylamino-6-methyl-7-mesitidino-4',5'-benzofluoran, etc.

In the present invention, the developers that are used for coloration of the above leuco dyes upon heating include various electron acceptors, such as phenolic materials, organic and inorganic acidic materials and their metal salts.

Gallic acid, salicylic acid, 3-isopropylsalicylic acid, 3-cyclohexylsalicylic acid, 3,5-di-tert-butylsalicylic acid, 3,5-di- $\alpha$ -methylbenzylsalicylic acid, 4,4'-isopropylidenediphenol, 4,4'-isopropylidenebis(2-chlorophenol), 4,4'-isopropylidene(2,6-dibromophenol), 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dichlorophenol), 4,4'-isopropylidenebis(2-methylphenol), 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol), 4,4'-isopropylidenebis(2-tert-butylphenol), 4,4'-sec-butylidenediphenol, 4,4'-cyclohexylidenebisphenol, 4,4'-cyclohexylidenebis(2-methylphenol), 4-tert-butylphenol, 4-phenylphenol, 4-hydroxydiphenoxide,  $\alpha$ -naphthol,  $\beta$ -naphthol, 3,5-xyleneol, thymol, methyl 4-hydroxybenzoate, 4-hydroxyacetophenone, novolak phenolic resins, 2,2'-thiobis(4,6-dichlorophenol), catechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, phloroglucin, phloroglucincarboxylic acid, 4-tert-octylcatechol, 2,2'-methylenebis(4-chlorophenol), 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-dihydroxydiphenyl, ethyl p-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate, butyl p-hydroxybenzoate, benzyl p-hydroxybenzoate, p-chlorobenzyl p-hydroxybenzoate,

o-chlorobenzyl P-hydroxybenzoate, p-methylbenzyl P-hydroxybenzoate, n-octyl P-hydroxybenzoate, benzoic acid, zinc salicylate, 1-hydroxy-2-naphthoic acid, 2-hydroxy-6-naphthoic acid, zinc 2-hydroxy-6-naphthoate, 4-hydroxydiphenyl sulfone, 4-hydroxy-4'-chlorodiphenylsulfone, bis(4-hydroxyphenyl)sulfide, 2-hydroxy-p-toluoic acid, zinc 3,5-di-tert-butylsalicylate, tin 3,5-di-tert-butylsalicylate, tartaric acid, oxalic acid, maleic acid, citric acid, succinic acid, stearic acid, 4-hydroxyphthalic acid, boric acid, etc.

In the present invention, various binders may be used for supporting the above leuco dyes and developers on a support, e.g., poly(vinyl alcohol), starch and its derivatives, methoxycellulose, hydroxyethylcellulose, carboxymethylcellulose, methylcellulose, ethylcellulose, and other cellulose derivatives; water-soluble polymers such as polyacrylic acid sodium salt, polyvinylpyrrolidone, acrylamide/acrylic acid ester copolymers, acrylamide/acrylic acid ester/methacrylic acid ester ternary copolymers, styrene/maleic anhydride copolymer alkali salts, isobutylene/maleic anhydride copolymer alkali salts, polyacrylamide, sodium alginate, gelatins, caseins, etc.; latexes of polyvinyl acetate, polyurethanes, styrene/butadiene copolymers, polyacrylic acid, polyacrylic acid esters, vinyl chloride/vinyl acetate copolymers, polybutyl methacrylate, ethylene/vinyl acetate copolymers, styrene/butadiene/acrylic copolymers, etc.

In the present invention, if needed, together with the above leuco dyes, chalocone compounds and developers, additive commonly used in such heat-sensitive recording materials can also be used, such as fillers, surfactants, thermally fusible materials (or

lubricants), etc. The fillers used in the present invention are inorganic fine particles, such as calcium carbonate, silica, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, zinc hydroxide, barium sulfate, clays, talc, surface-treated calcium or silica, etc.; organic fine particles, such as urea-formalin resins, starch, styrene/methacrylic acid copolymer, polystyrene, etc. The thermally fusible materials are, e.g., higher fatty acids and their esters, amides, or metal salts, various waxes, aromatic carboxylic acid-amine condensates, phenyl benzoate, higher linear glycols, dialkyl 3,4-epoxyhexahydrophthalate, higher ketones, and other thermally fusible organic compounds having a melting point of 50-200°C.

In making the heat-sensitive recording materials of the present invention, a solution of mainly the above components is coated and on a support, such as paper, synthetic paper, etc., dried, and used for heat-sensitive recording materials providing images of high stability.

The heat-sensitive recording materials of the present invention may be used in various applications, especially with recoloration prevention, such as faxes, recorders, bar-code labels, tickets, passes, magnetic papers, etc.

#### Effects

By using chalcone compounds represented by the above general formula, the products with thermal recording are simply exposed to light or stored in light places, for prevention of heat-induced recoloration and enhanced thermal paper image qualities.

## Application examples

Next, the present invention is explained in detail with application examples. Parts and % are by weight.

### Application Example 1

Each mixture of the composition given below was dispersed using a ball mill to obtain solutions A-D.

#### (Solution A)

3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran	10 parts
10% Aqueous Hydroxyethylcellulose solution	10 parts
Water	30 parts

#### (Solution B)

Bisphenol S	30 parts
10% Aqueous polyvinyl alcohol solution	15 parts
Water	30 parts

#### (Solution C)

Calcium carbonate	20 parts
Stearic acid	2 parts
5% Aqueous methylcellulose solution	22 parts
Water	60 parts

#### (Solution D)

1-p-Ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one	30 parts
10% Aqueous hydroxyethylcellulose solution	30 parts
Water	90 parts

Commercially available wood-free paper (basis weight of 50 g/m<sup>2</sup>) was coated with a mixture of solutions A, B, C, and D in a 1:1:1:1 ratio to a dry dye adhesion of 0.5 g/m<sup>2</sup>, and dried, to form a heat-sensitive color layer to obtain a heat-sensitive recording material.

#### Application Example 2

Application Example 1 was repeated using 1-phenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in place of 1-p-ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in solution D of Application Example 1, to obtain a heat-sensitive recording material of the present invention.

#### Application Example 3

Application Example 1 was repeated using 1-p-isopropyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in place of 1-p-ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in solution D of Application Example 1, to obtain a heat-sensitive recording material of the present invention.

#### Comparative Example 1

Application Example 1 was repeated using stearamide in place of 1-p-ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in solution D of Application Example 1, to obtain a heat-sensitive recording material for comparison.

### Comparative Example 2

Application Example 1 was repeated using 1-phenyl-3-p-nitrophenyl-2-propen-1-one in place of 1-p-ethylphenyl-3-m-nitrophenyl-2-propen-1-one in solution D of Application Example 1, to obtain a heat-sensitive recording material for comparison.

The heat-sensitive recording materials obtained for the present invention and comparison were used for recording by a commercially available thermal gradient tester at 140°C and measured for image density and background density using a McBeth RD-514 densitometer. Results are given in Table I. The printed samples were also exposed to SM-1500 (1.5-W high-pressure mercury lamp, product of Ricoh) in 10 memory, followed by thermal recording again, with measurement of image density. Results are given in Table I.

Table I.

	③ 初期濃度		④ 再発色濃度	
	⑤ 画像	⑥ 地肌	⑤ 画像	⑥ 地肌
① 実施例 1	1.35	0.08	0.18	0.08
• 2	1.25	0.08	0.19	0.08
• 3	1.36	0.08	0.20	0.08
② 比較例 1	1.24	0.09	1.23	0.09
• 2	1.35	0.08	1.15	0.08

Key    1     Application Example  
        2     Comparison Example  
        3     Initial density  
        4     Recoloration density  
        5     Image  
        6     Background

As shown clearly in Table I, the heat-sensitive recording materials of the present invention lose coloration capability greatly by exposure to light, giving markedly enhanced image reliability.

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月9日

B 41 M 5/18

1 0 1

7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録材料

⑮ 特 願 昭59-125515

⑯ 出 願 昭59(1984)6月19日

⑰ 発 明 者 飯 山 清 高 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑱ 発 明 者 渡 辺 千 鶴 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

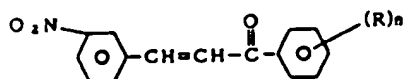
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、ロイコ染料と顔色剤とを主成分とする感熱発色層を設けた感熱記録材料において、該感熱発色層中に下記一般式



(式中、Rは水素、置換もしくは未置換のアルキル基又はハロゲンを表わし、nは1~5の整数を表わす)

で表わされるカルボン化合物を含有せしめたことを特徴とする感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は顔色剤としてロイコ染料を含む感熱記録材料の改良に関する。

(従来技術)

感熱記録材料は一般に紙、合成紙、プラスチック

クフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光、ストロボランプ等で加熱することにより発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、夢光機、ラベル、レコーダーなど多方面に亘る記録材料として広く利用されている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は一般に発色剤と、この発色剤を熱で発色せしめる顔色剤とからなり、発色剤としては例えばラクトン、ラクタム又はスピロピラン類を存する無色又は淡色のロイコ染料が、また、顔色剤としては、従来から有機酸、フェノール性物質が用いられている。この発色剤と顔色剤を組合せた記録材料は、熱に得られる画像の色调が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも画像



感度も高いという利点があり広く利用されている。

しかし、近年、感熱記録方式が従来の他の記録方式にとって代り、需要が増大するにつれて、感熱記録材料の品質向上に対する要求も高まってきており、特に、地肌部が熱によって再発色するという問題の解決が強く望まれている。地肌の再発色を防止する方法としては、光定着型のジアゾ型感熱記録材料が種々提案されているが、ロイコ染料を用いた感熱記録材料の分野では定着の方法はほとんど提案されていないのが現状である。

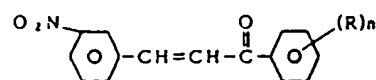
#### (目 的)

本発明は、熱記録後の地肌部の熱による再発色が防止されたロイコ系感熱記録材料を提供することを目的とする。

#### (構 成)

本発明によれば支持体上にロイコ染料と顔色料を主成分とする感熱発色層を設けた感熱記録材料において、該感熱発色層中に下記一般式で表わされるカルコン化合物を含有せしめたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

一般式：



(式中、Rは水素、置換又は未置換のアルキル基又はハロゲンを表わし、nは1から5までの整数を表わす。)

前記一般式で示されるカルコン化合物を感熱発色層に共存させることにより、熱感度は著しく向上すると共に、印字後室内光下に放置するか、光を照射することによって、熱感度は、著しく低下し、その結果地肌部は発色しなくなるか、又は発色しても発色濃度が著しく低下したものとなる。また、感光性化合物は、通常、着色している場合が多いが、前記一般式のカルコン化合物は無色またはわずかに黄色に着色している程度であり、支持体に塗工した場合、白色度が高いことも特徴の一つである。

光固相重合については、例えば、Solid state Photochemistry, Schmidt et al "Monograph in Modern Chemistry", Weinheim New York (1976)

や、Chemical Reviews, Vol. 83, No 1 (1983) 等に研究発表があるが、本発明で用いるカルコン化合物は、これらに記載されておらず、光固相重合材料としては新しいものと考えられる。また、本発明のカルコン化合物は、従来の光固相重合材料に比べ、著しく高い光感度を有していることが大きな特徴である。本発明のカルコン化合物が何故高い光感度を示すかは未だ解明されていないが、固体状態においてのみならず、溶液状態においても同様に高い光感度を示すことがわかっており、結晶状態の問題でなく分子の構造の問題であることが考えられる。

本発明で用いる前記一般式のカルコン化合物の具体例としては、

1-フェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-p-メチルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)

1- $\alpha$ -メチルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)

1-p-エチルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-p-イソプロピルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)

1-p-イソプロペニルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-p-クロロフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-2,4,6-トリメチルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-2,4-ジメチルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1- $\alpha$ -クロロフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-p-ドデシルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-p-オクタデシルフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)、

1-p-メトキシフェニル-3- $\alpha$ -ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)

事が挙げられる。前記一般式のカルコン化合物の使用量は、感熱発色層中の固形分の全量に対し10～80重量%、好ましくは20～50重量%とするのがよい。

本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフ

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-5-クロルフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオルメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオルメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオルメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフエニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(o-フェ

ニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、

2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-ブロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン等、

また、本発明で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料に対して加熱時に反応してこれを発色させる種々の電子受容性物質が適用され、その具体例を示すと、以下に示すようなフェノール性物質、有機又は無機酸性物質あるいはそれらの塩等が舉

げられる、

没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェニルキシド、α-ナフトール、β-ナフトール、3,5-キシレノール、チモール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセ

トフェノン、ノボラツク型フェノール樹脂、2,2'-チオビス(4,6-ジクロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、フロログリシカルボン酸、4-tert-オクチルカテコール、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-クロロベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-o-クロロベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-メチルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-o-オクチル、安息香酸、サリチル酸亜鉛、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-8-ナフトエ酸亜鉛、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2-ヒドロキシ-p-トルイ

ル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸塩、酒石酸、シユウ酸、マレイン酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸、4-ヒドロキシフタル酸、ホウ酸等、

本発明においては、前記ロイコ染料、カルコン化合物及び顔色剤を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポ

リアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、電化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料、カルコン化合物及び顔色剤と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、熱可塑性物質（又は増剤）等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、熱可塑性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸フェニ

ルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシ-ヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可塑性有機化合物等の50~200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造され、各種の記録分野、殊に、高い画像安定性を必要とする感熱記録材料として利用される。

本発明の感熱記録材料は、種々の分野において利用されるが、殊に、前記した優れた再発色防止効果を利用し、ファクシミリ、レコーダー等は勿論のこと、サーマルバーコード用ラベルや、券紙、定期券紙、磁気券紙等に有利に利用することができる。

#### 〔効 果〕

前記一般式で示されるカルコン化合物を用いることにより、熱記録した後、光照射もしくは明所放置により露光するだけで、熱による再発色が実

質的に防止され、サーマルバーコードの画像信頼性を著しく向上させることができる。

#### 〔実 施 例〕

次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、以下で部及び％は重量基準である。

#### 実施例1

下記組成の各混合物をそれぞれボールミルで分散してA~D液を調製した。

#### 〔A液〕

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル アミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン フルオラン	10部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	10部
水	30部

#### 〔B液〕

ビスフェノールS	30部
ポリビニルアルコール10%水溶液	15部
水	105部

#### 〔C液〕

炭酸カルシウム	20部
ステアリン酸	2部
メチルセルロース5%水溶液	22部
水	60部

#### 〔D液〕

1-p-エチルフェニル-3-o-ニトロフェニル -プロペン(2)-オン(1)	30部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	30部
水	90部

上記の如くして得られたA,B,C,D液を1:1:1:1の割合で混合して塗液を作成し、この塗液を坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥付着量が染料で0.5g/m<sup>2</sup>となるよう塗布乾燥して感熱発色層を設け、感熱記録材料を得た。

#### 実施例2

上記実施例1において、D液の1-p-エチルフェニル-3-o-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)の代りに1-フェニル-3-o-ニトロフェニル

ル-プロペン(2)-オン(1)を用いた以外は同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

#### 実施例3

上記実施例1において、D液中の1-*p*-エチルフェニル-3-*o*-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)に代えて、1-*p*-イソプロピル-3-*o*-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)を用いた以外は同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

#### 比較例1

実施例1において、D液中のカルコン化合物の代りにステアリン酸アミドを用いた以外は同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

#### 比較例2

実施例1において、D液中の1-*p*-エチルフェニル-3-*o*-ニトロフェニル-プロペン(2)-オン(1)の代りに、1-フェニル-3-*p*-クロロフェニル-プロペン(2)-オン(1)を用いた以外は同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

以上のようにして得た本発明及び比較用の感熱記録材料について、市販の熱傾斜試験機を用いて

140℃で印字し、その時の画像濃度及び地肌濃度をマクベスRD-514型濃度計を用いて測定した。結果を表-1に示す。又、印字サンプルについて、SN-1500(細リコー製高圧水銀灯 1.5V)で10メモリで露光した後、再度熱印字し、その時の画像濃度を測定した。結果は表-1のとうりである。

表-1

	初期濃度		再発色濃度	
	画像	地肌	画像	地肌
実施例1	1.35	0.08	0.18	0.08
・ 2	1.25	0.08	0.19	0.08
・ 3	1.36	0.08	0.20	0.08
比較例1	1.24	0.09	1.23	0.09
・ 2	1.35	0.08	1.15	0.08

表-1の結果から明らかなように、本発明の感熱記録材料は露光することによってその発色能力が著るしく低下し、画像信頼性が著るしく向上していることがわかる。